

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002371017
PUBLICATION DATE : 26-12-02

APPLICATION DATE : 13-06-01
APPLICATION NUMBER : 2001179178 ✓

APPLICANT : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD;

INVENTOR : SAITO MASAO;

INT.CL. : C07C 2/84 B01J 29/12 C07C 13/615 // C07B 61/00

TITLE : METHOD FOR PRODUCING ADAMANTANE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an adamantane in high selectivity without affecting the natural environment using a production unit made by using inexpensive materials.

SOLUTION: This method for producing an adamantane comprises isomerizing a ≥ 10 C tricyclic saturated hydrocarbon in the presence of a metal-bearing solid acid catalyst in water and/or an alcohol.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-371017
(P2002-371017A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 2/84		C 0 7 C 2/84	4 G 0 6 9
B 0 1 J 29/12		B 0 1 J 29/12	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 13/615		C 0 7 C 13/615	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-179178 (P2001-179178)

(22) 出願日 平成13年6月13日 (2001. 6. 13)

(71) 出願人 000183657
出光石油化学株式会社
東京都墨田区横網一丁目6番1号
(72) 発明者 小島 明雄
山口県徳山市新宮町1番1号
(72) 発明者 斎藤 昌男
山口県徳山市新宮町1番1号
(74) 代理人 100089185
弁理士 片岡 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アダマンタン類の製造法

(57) 【要約】

【課題】 自然環境に悪影響を及ぼすことなく、かつ安価な材料を用いた製造装置によって、選択性よくアダマンタン類を製造する方法を提供する。

【解決手段】 金属担持固体酸触媒の存在下に、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン類を製造する方法において、水および／またはアルコール類の併存下に該異性化反応を行うアダマンタン類の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属担持固体酸触媒の存在下に炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン類を製造する方法において、水および／またはアルコール類を併存させて異性化反応を行うことを特徴とするアダマンタン類の製造法。

【請求項2】金属担持固体酸触媒における金属が、周期律表第8族～第10族に属する金属である請求項1に記載のアダマンタン類の製造法。

【請求項3】周期律表第8族～第10族に属する金属が白金である請求項2に記載のアダマンタン類の製造法。

【請求項4】金属担持固体酸触媒が、ゼオライトに周期律表第8族～第10族に属する金属を担持してなる触媒である請求項1～3のいずれかに記載のアダマンタン類の製造法。

【請求項5】金属担持固体酸触媒が、Y型ゼオライトに白金を担持してなる固体酸触媒である請求項1～4のいずれかに記載のアダマンタン類の製造法。

【請求項6】さらに、不飽和結合を有する化合物を併存させて異性化反応を行う請求項1～5のいずれかに記載のアダマンタン類の製造法。

【請求項7】さらに、単環式飽和炭化水素を併存させて異性化反応を行う請求項1～5のいずれかに記載のアダマンタン類の製造法。

【請求項8】さらに、不飽和結合を有する化合物と単環式飽和炭化水素を併存させて異性化反応を行う請求項1～5のいずれかに記載のアダマンタン類の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アダマンタン類の製造法に関する。さらに詳しくは、自然環境に悪影響を及ぼすことなく、かつ安価な材料を用いた製造装置において選択性よくアダマンタン類を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アダマンタン類は、潤滑剤や医薬など各種化学品の中間体として有用性の高い化合物である。このアダマンタン類を製造する方法として、一般に、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化する方法が採用されている。そして、この異性化反応に際しては、塩化アルミニウムが触媒として用いられてきた。

【0003】ところが、この異性化反応に塩化アルミニウムを触媒として使用する場合、原料化合物に対して、塩化アルミニウムを大量に用いる必要がある。しかも、この塩化アルミニウム触媒は、異性化反応の途上で重質分と錯体を形成することから、再使用することができない。したがって、大量の廃アルミニウムが生成し、その廃棄処理を行うに際して、自然環境に悪影響を及ぼすおそれ大きいという問題がある。このほか、塩化アルミニウムを触媒に用いると、得られるアダマンタン類が着

色するため、生成物の再結晶処理や活性炭などによる脱色処理が必要になることから、後処理工程が煩雑になるという問題もある。

【0004】そこで、特公昭52-2909号公報や特公昭53-35944号公報においては、この異性化反応に用いる触媒として、陽イオン交換したゼオライトに、白金やレニウム、ニッケル、コバルトなど各種活性金属を担持して得られた触媒を用いる方法を提案している。しかしながら、これら金属担持触媒を用いた異性化反応ではアダマンタン類の収率が低いため、塩化水素を共存させてアダマンタン類の収率向上を図るようにしている。したがって、この方法では、高価な耐腐食性の材料を用いた製造装置が必要になるという難点がある。

【0005】このようなことから、自然環境に悪影響を及ぼすおそれなく、かつ安価な材料を用いた製造装置において、選択性よくアダマンタン類を製造することのできる方法の開発が要望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、自然環境に悪影響を及ぼすことなく、かつ安価な材料を用いた製造装置により、選択性よくアダマンタン類を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため種々検討を重ねた結果、金属担持固体酸触媒を用いて炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化することによりアダマンタン類を製造する方法において、水および／またはアルコール類を併存させて異性化反応を行う方法によれば、上記目的が達成できることを見出し、これら知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

(1) 金属担持固体酸触媒を用いて炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化することによりアダマンタン類を製造する方法において、水および／またはアルコール類を併存させて異性化反応を行うことを特徴とするアダマンタン類の製造法。

(2) 金属担持固体酸触媒における金属が、周期律表第8族～第10族に属する金属である前記(1)に記載のアダマンタン類の製造法。

(3) 周期律表第8族～第10族に属する金属が、白金である前記(2)に記載のアダマンタン類の製造法。

(4) 金属担持固体酸触媒が、ゼオライトに周期律表第8族～第10族に属する金属を担持してなる触媒である前記(1)～(3)のいずれかに記載のアダマンタン類の製造法。

(5) 金属担持固体酸触媒が、Y型ゼオライトに白金を担持してなる固体酸触媒である前記(1)～(4)のいずれかに記載のアダマンタン類の製造法。

(6) さらに、不飽和結合を有する化合物を併存させて異性化反応を行う前記(1)～(5)のいずれかに記載のアダマンタン類の製造法。

(7) さらに、単環式飽和炭化水素を併存させて異性化反応を行う前記(1)～(5)のいずれかに記載のアダマンタン類の製造法。

(8) さらに、不飽和結合を有する化合物と単環式飽和炭化水素を併存させて異性化反応を行う、前記(1)～(5)のいずれかに記載のアダマンタン類の製造法。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、金属担持固体酸触媒を用いて炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化することによりアダマンタン類を製造する方法において、水および／またはアルコール類を併存させて異性化反応を行う、アダマンタン類の製造法である。本発明において製造することのできるアダマンタン類としては、アダマンタン構造を有する炭化水素であり、アダマンタンのほか、メチル基やエチル基などの低級アルキル基を有するアダマンタンのアルキル置換体が挙げられる。

【0010】そして、本発明において原料に用いる炭素数10以上の三環式飽和炭化水素としては、特に炭素数が10～15の三環式飽和炭化水素が好ましく、例えば、トリメチレンノルボルナン〔テトラヒドロジシクロペンタジエン〕、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロフェナレン、1, 2-シクロペンタノパーヒドロナフタリン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレンなどが挙げられる。さらに、これら化合物のアルキル置換体、例えば、9-メチルパーヒドロアントラセンなども好適なものとして挙げられる。

【0011】これら炭素数10以上の三環式飽和炭化水素は、ジシクロペンタジエンやアセナフテンなどの原料化合物を、公知の水素添加用触媒、例えば、ラネーニッケルや白金などの存在下に水素添加することにより容易に得ることができる。つぎに、本発明において用いる触媒は、少なくとも1種の金属を担持させた金属担持固体酸触媒を用いる。この金属担持固体酸触媒における金属種としては、周期律表第8族～第10族に属する金属、さらに具体的には、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金が好適なものとして挙げられる。これら金属の中でも、特に白金を担持させた固体酸触媒が好ましい。また、これら金属を担持する固体酸としては、A型ゼオライト、L型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、ZSM-5などの各種ゼオライト、シリカアルミナ、アルミナ、ヘテロポリ酸などの金属酸化物が好適なものとして挙げられる。これら固体酸の中でも、X型ゼオライトやY型ゼオライトが特に好ましい。

【0012】そして、このゼオライトを担体として金属担持固体酸触媒を製造する方法については、少なくとも

1種の金属をイオン交換法または含浸法によってゼオライトに担持することにより得ることができる。ここで、イオン交換法による場合、上記金属の金属塩または金属錯塩水溶液をゼオライトに接触させ、ゼオライト中のカチオンサイト(H^+ , NH_4^+ など)をイオン交換し、乾燥した後、焼成することにより得ることができる。また、含浸法による場合、上記の金属塩または金属錯塩水溶液をゼオライトと混合した後、ロータリーエバポレーターなどを用いて蒸発乾固させ、含浸担持することにより得ることができる。このようにして得られる触媒の形態は、粉末状、粒状のいずれであってもよい。

【0013】本発明の方法においては、このようにして製造された金属担持固体酸触媒を用いて炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化するに際して、水および／またはアルコール類の併存下にこの反応を行うのであるが、ここで用いるアルコール類としては、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール、ベンジルアルコールなどの一価アルコールや、エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコールなどが挙げられる。

【0014】また、この異性化反応時に併存させる水および／またはアルコール類の供給割合は、原料の三環式飽和炭化水素に対して、質量比で1:10, 000～2:1とすることができる。それは、この水および／またはアルコール類の供給割合が1:10, 000未満であると、反応生成物中のアダマンタン類の選択率の向上効果が十分に得られなくなり、また、この芳香族化合物の供給割合が2:1を超えると、反応性の低下を招くからである。そして、これら水および／またはアルコール類の供給割合は、原料の三環式飽和炭化水素に対する質量比で1:1, 000～1:1の範囲とするのがより好ましい。

【0015】さらに、本発明の方法においては、金属担持固体酸触媒を用いて炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化するに際して、水および／またはアルコール類と共に、不飽和結合を有する化合物を併存させることによって、アダマンタン類の選択率の向上効果をより高めることができる。このような不飽和化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、フェノール、ベンズアルデヒド、安息香酸などの含酸素芳香族化合物、アニリン、ニトロベンゼンなどの含窒素芳香族化合物、クロロベンゼン、ブromoベンゼンなどの含ハロゲン芳香族化合物、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキセン、ノルボルネンなどの脂環式不飽和炭化水素、プロピレン、ブテン、ブタジエン、ペンテンなどの鎖状不飽和炭化水素が挙げられる。

【0016】そして、この不飽和化合物の反応系への供給割合は、原料の三環式飽和炭化水素に対して、質量比で1:1, 000～2:1とすることができる。それ

は、この不飽和化合物の反応系への供給割合が、原料の三環式飽和炭化水素に対して質量比で1:1、000未満では、アダマンタン類の選択率の向上効果が十分に得られなくなり、また不飽和化合物の反応系への供給割合を2:1を超えて増大させると、反応性の低下を招くことがあるからである。

【0017】また、本発明の方法においては、金属担持固体酸触媒を用いて炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化するに際して、水および／またはアルコール類を併存させるとアダマンタン類の選択率は向上するのであるが、その転化率が若干低下するようになる。そこで、この水および／またはアルコール類と共に、単環式飽和炭化水素を併存させることによって、三環式飽和炭化水素の転化率を向上させることができる。このような単環式飽和炭化水素としては、メチルシクロペンタン、エチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロペンタン、ジメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。

【0018】そして、この単環式飽和炭化水素の反応系への供給割合は、原料の三環式飽和炭化水素に対して、質量比で1:50～100:1とすることができる。それは、この単環式飽和炭化水素の反応系への供給割合が、原料の三環式飽和炭化水素に対して質量比で1:50未満では、三環式飽和炭化水素の転化率の向上効果が得られなくなり、また、この単環式飽和炭化水素の反応系への供給割合が、原料の三環式飽和炭化水素に対して質量比で100:1を超えると、反応性の低下を招くことがあるからである。

【0019】さらに、本発明の方法においては、金属担持固体酸触媒を用いて炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化するに際して、水および／またはアルコール類と共に、上記の不飽和結合を有する化合物と単環式飽和炭化水素とを同時に供給して、これらの併存下に異性化反応を行うことによって、アダマンタン類の収率の向上効果をより高めることができる。

【0020】つぎに、この金属担持固体酸触媒を用いて、水および／またはアルコール類の併存下に炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化する際の反応条件については、反応温度は150～500℃、好ましくは200～400℃であり、反応圧力は常圧もしくは加圧下に行えばよい。また、この場合の反応形式は、流通式反応器を用いてもよいし、回分式反応器を用いてもよい。そして、回分式で行う場合、反応時間は1～50時間である。また、この反応は水素共存下に行うのがアダマンタン類の収率向上の点から好ましい。さらに、この反応に用いた触媒を再生する場合には、空気中において、350～550℃の温度で焼成して再活性化する方法を採用することができる。

【0021】

【実施例】つぎに、実施例および比較例により本発明を

さらに具体的に説明する。

〔実施例1〕

(1) 金属担持固体酸触媒の調製

ナトリウムイオン交換されたY型ゼオライトの粉末235gを純水2000g中に投入し、攪拌して懸濁スラリーとした後、これに希薄な硝酸を加えてpHを5.5に調整した。ついで、この懸濁スラリーを攪拌しながら、これに、硝酸ランタン6水和物 $[\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 246gを温水500gに溶解した溶液を徐々に添加し、この混合液を90℃に加温して30分間攪拌した後、ろ過洗浄した。ついで、得られた固体を110℃において1晩乾燥し、粉碎後、空気中600℃で3時間焼成した。

【0022】つぎに、ここで得られた焼成物を、純水2000g中に加えて攪拌し、その懸濁液に硫酸アンモニウム228gを加え、95℃において30分間攪拌し、ろ過洗浄した。さらに、これら一連のイオン交換操作を再度繰返し行った後、得られたろ過洗浄品を110℃において、一晩乾燥した。つぎに、上記で得られたろ過洗浄品を粉碎し、510℃のスチーミング雰囲気下で30分間処理した。ついで、このスチーミング処理品を純水2000gに懸濁し、これに濃度25質量%の硫酸32gをゆっくり加えて、95℃において30分間攪拌した後、ろ過洗浄した。さらに、このろ過洗浄品を純水2000gに懸濁し、これに濃度1.71質量%の塩化テトラアンミン白金水溶液180gを加えて、60℃において30分間攪拌した後、ろ過洗浄した。そして、得られたろ過洗浄品を110℃において一晩乾燥した後、粉碎することにより、白金担持量0.87質量%のPt担持La含有USYゼオライト触媒を得た。

【0023】(2) アダマンタンの製造

内径14mmのステンレス製反応管に、上記(1)で得られたPt担持La含有USYゼオライト触媒20gを充填し、空気気流下に300℃において3時間焼成した。ついで、反応系を窒素ガスにより置換した後、常圧で水素ガス気流下に300℃において3時間の水素還元処理をした。つぎに、この反応管に、アルコール類としてイソプロピルアルコールを3.3質量%含有するトリメチレンノルボルナンと水素ガスを供給し、反応温度300℃、反応圧力5MPa、 $\text{WHSV}=2.4\text{h}^{-1}$ 、水素ガス：トリメチレンノルボルナンのモル比=2の条件下に、連続的にトリメチレンノルボルナンの異性化反応を行った。そして、反応管への原料の供給開始から50時間後の反応生成物について、トリメチレンノルボルナンの転化率およびアダマンタンの選択率を、下記の式により算出した。

【0024】

【数1】

$$\text{TMN転化率} = \left[1 - \frac{\text{反応後のTMNの質量}}{\text{反応前のTMNの質量}} \right] \times 100 \quad \begin{matrix} \text{【0025】} \\ \text{【数2】} \end{matrix}$$

$$\text{アダマンタン選択率} = \frac{\text{生成したアダマンタンの質量}}{\text{（反応前のTMN質量）} - \text{（反応後のTMN質量）}} \times 100$$

なお、上記式中のTMNは、トリメチレンノルボルナンを示す。この結果、ここでのトリメチレンノルボルナンの転化率は81.3質量%であり、アダマンタンの選択率は17.4質量%であった。これら結果を第1表に示す。

【0026】〔比較例1〕原料のトリメチレンノルボルナンに、イソプロピルアルコールを加えなかった他は、実施例1と同様にして、アダマンタンの製造をした。その結果を第1表に示す。

【0027】〔実施例2〕反応温度を325℃に変更した他は、実施例1と同様にして、アダマンタンの製造をした。その結果を第1表に示す。

【0028】〔比較例2〕原料のトリメチレンノルボルナンに、イソプロピルアルコールを加えなかった他は、実施例1と同様にして、アダマンタンの製造をした。その結果を第1表に示す。

【0029】〔実施例3〕原料のトリメチレンノルボルナンに対して、イソプロピルアルコールをその含有割合が16.7質量%となるように加えた他は、実施例1と同様にして、アダマンタンの製造をした。その結果を第1表に示す。

【0030】〔実施例4〕原料のトリメチレンノルボルナンに対して、水をその含有割合が5質量%となるように加えた他は、実施例1と同様にして、アダマンタンの

製造をした。その結果を第1表に示す。

【0031】〔実施例5〕原料のトリメチレンノルボルナンに対して、イソプロピルアルコールをその含有割合が3.3質量%となるように加え、かつ不飽和化合物としてベンゼンをその含有割合が10質量%となるように加えた他は、実施例1と同様にして、アダマンタンの製造をした。その結果を第1表に示す。

【0032】〔実施例6〕原料のトリメチレンノルボルナンに対して、イソプロピルアルコールをその含有割合が3.3質量%となるように加え、かつ単環式飽和炭化水素としてエチルシクロヘキサンをその含有割合が20質量%となるように加えた他は、実施例1と同様にして、アダマンタンの製造をした。その結果を第1表に示す。

【0033】〔実施例7〕原料のトリメチレンノルボルナンに対して、イソプロピルアルコールをその含有割合が3.3質量%となるように加え、不飽和化合物としてベンゼンをその含有割合が10質量%となるように加え、さらに単環式飽和炭化水素としてエチルシクロヘキサンをその含有割合が20質量%となるように加えた他は、実施例1と同様にして、アダマンタンの製造をした。その結果を第1表に示す。

【0034】

【表1】

第1表

実施例 比較例	反応系への添加物 (質量%)	反応温度 (°C)	TMN*1 転化率 (%)	アダマンタン 選択率 (%)
実施例 1	イソプロピルアルコール (3.3%)	300	81.3	17.4
比較例 1	—	300	82.2	13.3
実施例 2	イソプロピルアルコール (3.3%)	325	87.1	18.1
比較例 2	—	325	91.2	15.3
実施例 3	イソプロピルアルコール (16.7%)	325	71.7	19.0
実施例 4	水 (5%)	325	69.2	21.2
実施例 5	イソプロピルアルコール (3.3%) ベンゼン (10%)	325	76.0	20.8
実施例 6	イソプロピルアルコール (3.3%) エチルクロロヘキサン (20%)	325	97.0	17.9
実施例 7	イソプロピルアルコール (3.3%) ベンゼン (10%) エチルクロロヘキサン (20%)	325	92.1	21.5

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、自然環境に悪影響を及ぼすことなく、かつ、塩化水素などの腐食性物質を使用

しないので安価な材料を用いた製造装置によって、選択性よくアダマンタン類を製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA07B BC42B
BC75B CB41 ZA04B
4H006 AA02 AC28 BA26 BA55 BA68
BE60 DA10
4H039 CA40 CH90 CJ10